

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

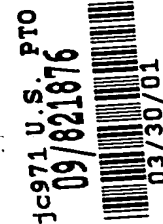
In re U.S. patent of

Didier WILHELM, et al.

Serial No. To be Assigned

Filed: March 30, 2001

Title: SILICO-ACRYLIC COMPOSITIONS METHOD FOR THEIR PREPARATION AND USE



TRANSMITTAL OF CERTIFIED COPY

H2

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Dear Sir:

In accordance with 35 U.S.C. 119 and the International Convention, the priority and benefit of the filing date of the following foreign patent application mentioned in the declaration of this application is hereby claimed:

Country:	France
Application No.	00-04221
Filing Date:	April 3, 2000

A certified copy of the above-mentioned patent application is attached.

Respectfully submitted,

Scott E. Hanf, Registration No. 38,906

Clariant Corporation
Industrial Property Department
4331 Chesapeake Drive
Charlotte, North Carolina 28216
Telephone: 704/395-6712
Facsimile: 704/395-6727

March 30, 2001

1c971 U.S. PTO
09/821876

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le

11 JAN. 2001

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W 260877

V s références pour ce dossier (facultatif)		BIF022400/FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0004221	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Compositions silico-acryliques, leur procédé de préparation et leur utilisation			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
CLARIANT (FRANCE) S.A.			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		VINCENT	
Prénoms		Philippe	
Adresse	Rue	75 rue Carnot C 135	
	Code postal et ville	60200	COMPIEGNE, France
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		<p>Le 3 avril 2000</p> <p>Georges PERIN N°92.1191</p> <p>RINUY, SANTARELLI</p>	

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

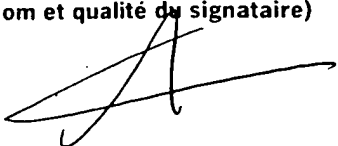
DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BIF022400/FR	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		000 4221	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)			
Compositions silico-acryliques, leur procédé de préparation et leur utilisation			
LE(S) DEMANDEUR(S) :			
CLARIANT (FRANCE) S.A.			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		WILHELM	
Prénoms		Didier	
Adresse	Rue	9, rue Marcel Sembat	
	Code postal et ville	92130	ISSY-LES-MOULINEAUX, France
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		ERANIAN	
Prénoms		Armand	
Adresse	Rue	12 rue Franklin	
	Code postal et ville	92400	COURBEVOIE, France
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		VU	
Prénoms		Ngoc Can	
Adresse	Rue	23 rue Halle	
	Code postal et ville	75014	PARIS, France
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		Le 3 avril 2000 Georges PERIN N°92.1191 RINUY, SANTARELLI	

Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES	
DATE	3 AVRIL 2000
LIEU	75 INPI PARIS
N° D'ENREGISTREMENT	
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI	0004221

DB 540 W / 260299

Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		BIF022400/FR	
6 MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		RINUY, SANTARELLI	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	14 AVENUE DE LA GRANDE ARMÉE	
	Code postal et ville	750017	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 40 55 43 43	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI	
 Georges PERIN N°92.1191 RINUY, SANTARELLI			

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260839

<div style="text-align: right; font-size: small;">Réserve à l'INPI</div> <div style="text-align: center;"> 3 AVRIL 2000 75 INPI PARIS </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> 0004221 - 3 AVR. 2000 </div>		<div style="text-align: center;"> 1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE </div> <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> RINUY, SANTARELLI 14, avenue de la Grande Armée 75017 PARIS </div>	
<div style="text-align: center;"> Vos références pour ce dossier <i>(facultatif)</i> BIF022400/FR </div>		<div style="text-align: center;"> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie </div>	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
<i>Demande de brevet initiale</i> <i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>		N° _____ Date ____/____/____ N° _____ Date ____/____/____	
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>		<input type="checkbox"/>	
		N° _____ Date ____/____/____	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> Compositions silico-acryliques, leur procédé de préparation et leur utilisation </div>			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		<div style="margin-bottom: 10px;"> Pays ou organisation _____ Date ____/____/____ N° _____ </div> <div style="margin-bottom: 10px;"> Pays ou organisation _____ Date ____/____/____ N° _____ </div> <div style="margin-bottom: 10px;"> Pays ou organisation _____ Date ____/____/____ N° _____ </div> <div style="text-align: center;"> <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite» </div>	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		CLARIANT (FRANCE) S.A.	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	70, Avenue du Général de Gaulle	
	Code postal et ville	92800	PUTEAUX
Pays		FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			

La présente invention concerne des compositions silico-acryliques, fluides, stables dans le temps, polymérisables thermiquement ou par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à très faible teneur en eau et en solvants volatils, leur procédé de préparation et leur application pour l'obtention de revêtements résistant à l'abrasion et aux rayures.

Les polymères organiques synthétiques et plus particulièrement les polymères organiques transparents à la lumière solaire tels que certaines résines (méth)acryliques ou téréphtaliques sont limités dans leur développement par leur faible résistance à l'abrasion et leur tendance à se rayer. Afin d'obvier à ces inconvénients, il est souvent proposé de les protéger par un revêtement anti-rayure et anti-abrasion pouvant être obtenu par photopolymérisation d'un film d'une composition, aqueuse ou non aqueuse, contenant des particules de silice, un ou plusieurs monomères acryliques polymérisables, en présence d'un photoamorceur et éventuellement, un ou plusieurs silanes. Parmi ces dernières compositions, on peut citer entre autres, celles décrites dans les brevets US-A-4.348.462, 4.455.205, 4.478.876, 4.486.504, 4.491.508, 4.822.828, 5.260.350, 5.374.483.

EP-A-317.858 décrit la préparation de compositions en milieu solvant contenant un condensat partiel de silice colloïdale avec un silane dont au moins 60 % est du type vinylsilane, un monomère de type (meth) acrylate multifonctionnel, de préférence soluble dans l'eau, et un alkanol inférieur, de préférence l'isopropanol. C'est ce mélange en milieu solvant qui est appliqué sur des films synthétiques pour obtenir des revêtements résistant à l'abrasion. Ces compositions contiennent des quantités relativement importantes de solvant qu'il faut évaporer à l'utilisation.

US-A-5.232.964 décrit la préparation d'une composition qui forme un revêtement transparent, teintable et résistant à l'abrasion après durcissement aux radiations, comprenant au moins un monomère acrylate multifonctionnel, un silane, de la silice colloïdale dispersée dans un solvant plus un sel d'ammonium quaternaire qui apporte la teintabilité.

Quoique les compositions décrites dans ces documents permettent d'obtenir des revêtements présentant de bonnes performances, tant sur le plan de

la protection contre l'abrasion et les rayures que sur le plan de l'adhérence, on recherche encore actuellement des compositions présentant des qualités encore améliorées notamment en ce qui concerne la fluidité, la stabilité dans le temps et la protection de l'environnement (diminution des composés organiques volatils ou

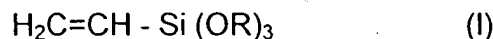
5 COV).

Or, la demanderesse a découvert des compositions fluides et stables dans le temps, polymérisables thermiquement ou par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à forte concentration en silice, à très faible teneur en eau et en solvants volatils, donnant après polymérisation un revêtement dur, adhésif et

10 présentant une bonne résistance à l'abrasion et aux rayures.

La présente invention concerne donc des compositions silico-acryliques fluides et stables dans le temps, polymérisables thermiquement et par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à très faible teneur en eau et en solvants volatils, contenant de la silice, un silane et un monomère acrylique

15 multifonctionnel, caractérisées par le fait que la silice est sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 9 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, que le silane est un vinylsilane de formule (I)



20

dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle, et que le monomère (méth)acrylique multifonctionnel est un (méth)acrylate alcoxylé.

Cette teneur en eau est très faible, inférieure à 1 %.

Dans le système de la présente invention le terme "polymérisable

25 sous rayonnement" indique que le revêtement peut être durci sous rayonnement ultraviolet en présence d'un photo amorceur ou sous faisceaux d'électrons sans nécessité de photo amorceur, et le terme "polymérisable thermiquement" indique que le revêtement peut être durci par traitement thermique en présence d'un catalyseur radicalaire.

30

Dans le (méth)acrylate alcoxylé, l'alcoxyle renferme de préférence au plus 10 atomes de carbone, notamment au plus 5 atomes de carbone. On peut citer par exemple les radicaux méthoxy, éthoxy ou propoxy.

L'invention a plus particulièrement pour objet des compositions telles que définies ci-dessus, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 5 à 60 % en poids de silice.

Parmi ces dernières compositions, l'invention a notamment pour
5 objet les compositions caractérisées en ce qu'elles contiennent de 30 à 50 % en poids de silice sous forme de particules individualisées, non liées entre elles par des liaisons siloxanes. On retient préférentiellement les particules présentant un diamètre moyen compris entre 12 et 50 nm.

Parmi les compositions ci-dessus, on peut citer plus particulièrement
10 celles caractérisées par le fait qu'elles contiennent de 0,01 à 1 g, préférentiellement entre 0,05 et 0,7 g, de vinylsilane de formule (I) par gramme de silice sèche initiale.

Dans des conditions préférentielles, les compositions ci-dessus sont caractérisées par le fait que le monomère (méth)acrylique multifonctionnel de type
15 (méth)acrylate alkoxyé est du type di(méth)acrylate éthoxyé ou propoxyé ou par le fait que le monomère (méth)acrylique multifonctionnel de type (méth)acrylate alkoxyé est du type tri(méth)acrylate éthoxyé ou propoxyé. Des compositions particulièrement préférées sont caractérisées en ce que le monomère triacrylate éthoxyé est le triméthylolpropane éthoxyé triacrylate ou caractérisées en ce que
20 le monomère triacrylate éthoxyé est le pentaérythritol éthoxyé triacrylate.

Dans d'autres conditions préférentielles, les compositions ci-dessus sont caractérisées par le fait que le monomère (méth)acrylique multifonctionnel de type (méth)acrylate alkoxyé est du type tétra (méth)acrylate éthoxyé ou propoxyé.

25 Les compositions selon l'invention sont stables dans le temps ; en effet on constate que, dans des conditions optimales de stockage, c'est-à-dire à l'abri de la chaleur et de la lumière, au bout de plusieurs semaines à plusieurs mois après la préparation du produit, on a toujours une solution claire, limpide, transparente. On ne constate pas de sédimentation de la silice, ni de formation de
30 gels à partir de la silice ou des silanes. On ne constate pas l'apparition de phénomène de turbidité.

Les compositions selon l'invention sont particulièrement fluides.

Leur viscosité Brookfield, après fabrication déterminée à 20°C avec un appareil Brookfield RVT à 100 tr/mn est faible (inférieure à 1500 mPa.s), ce qui permet de les utiliser en l'état sans dilution ultérieure par des solvants. Ceci est particulièrement favorable dans l'optique de la réduction des composés organiques volatils (COV). Elles sont également quasiment exemptes d'eau et de solvants volatils. Elles contiennent pondéralement moins de 1 % d'eau.

Dans le cas où l'on veut diminuer la viscosité des compositions selon l'invention, on peut utiliser des solvants miscibles avec les monomères (méth)acrylates multifonctionnels.

10 Selon l'invention, les compositions notamment préférées telles que définies ci-dessus peuvent être préparées par un procédé caractérisé en ce que l'on mélange, à la température ambiante, sous agitation, un sol aqueux de silice de préférence acide contenant la quantité et le grade de silice désirés, la quantité de vinylsilane de formule (I) choisie, la quantité de monomère (méth)acrylate alkoxyté multifonctionnel désirée et de l'alcool isopropylique, désigné IPA, de préférence de façon à ce que la quantité de vinylsilane de formule (I) soit comprise entre 0,01 g et 1 g par gramme de silice sèche initiale, notamment entre 0,05 g et 0,7 g par gramme de silice sèche initiale, puis que l'on soumet ce mélange à une distillation sous pression réduite et sous agitation, à une température inférieure à 50°C, jusqu'à l'élimination de l'eau et des solvants volatils pour obtenir une composition selon l'invention.

Les particules de silice, après élimination de l'eau et des solvants volatils, perdent leur caractère hydrophile et se retrouvent ainsi dispersées dans le monomère (méth)acrylate alkoxyté multifonctionnel.

25 La stabilité des compositions selon l'invention est surprenante et elle est particulièrement avantageuse pour leur utilisation.

En effet, il est très intéressant industriellement de pouvoir obtenir des compositions exemptes de solvant et qui restent stables dans le temps.

Le sol aqueux de silice acide est, soit disponible commercialement, soit préparé extemporanément par traitement selon les techniques connues, avec une résine échangeuse d'ions sous forme acide, d'un sol aqueux de silice commercial présentant un pH de 8 à 10.

Les sols aqueux de silice sont disponibles dans le commerce, ils sont notamment commercialisés par la demanderesse sous le nom de KLEBOSOL®.

Les sols aqueux de silice acide de départ contiennent jusqu'à 60 %
5 en poids de silice, sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 9 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes. Ils ont un pH compris avantageusement entre 1 et 3 et de préférence de 2 environ.

Dans des conditions de réalisation tout à fait avantageuses, les
10 compositions silico-acryliques selon la présente invention renferment moins de 2 %, particulièrement moins de 1 %, et tout particulièrement aucun sel d'ammonium quaternaire.

Les monomères (méth)acrylates alkoxylés multifonctionnels de départ utilisés dans l'invention ont une bonne compatibilité avec l'eau ainsi qu'une
15 faible toxicité d'où leur intérêt pour la réalisation de compositions selon la présente invention. D'autre part grâce à leurs chaînons polyalkoxylés, les monomères (méth)acrylates alkoxylés multifonctionnels apportent une bonne flexibilité des compositions de la présente invention.

Selon l'invention, les vinylsilanes de formule (I) et les monomères
20 (méth)acrylates alkoxylés multifonctionnels sont des produits commerciaux.

Le vinyltriméthoxysilane et le vinyltriéthoxysilane sont commercialisés par exemple par la Société Siventio respectivement sous la marque commerciale Dynasytan VTMO et Dynasytan VTEO, et par la Société Witco respectivement sous la marque commerciale Silquest A-171 et
25 Silquest A-151.

Le triméthylolpropane éthoxylé triacrylate est notamment commercialisé par différentes sociétés : SR 454 commercialisé par Cray Valley, Ebecryl 1100 commercialisé par UCB/Radcure.

Le pentaérythritol éthoxylé triacrylate est notamment commercialisé
30 par Servo Delden BV sous le nom de RTT-193.

Les compositions selon l'invention présentent d'intéressantes propriétés en raison notamment de leur concentration élevée en silice, de leur

fluidité et de leur stabilité dans le temps. Elles peuvent être aisément déposées sur différents types de support précédemment décrits, et durcies par mécanisme radicalaire thermiquement ou par rayonnement (UV ou faisceau d'électrons) conduisant à la formation d'un film mince ayant une bonne adhésion au support et

5 une bonne résistance à l'abrasion et/ou aux rayures, ce qui les rend particulièrement utiles pour l'élaboration de revêtements protecteurs ou de vernis anti-rayures, transparents et incolores.

C'est pourquoi la présente invention a également pour objet un procédé de protection d'un polymère organique synthétique notamment contre les

10 rayures et l'abrasion, caractérisé en ce que l'on dépose sur ledit polymère une couche d'une composition ci-dessus, puis en ce que l'on procède au durcissement de ladite composition.

Les compositions selon l'invention possédant des particules de silice de diamètre compris entre 9 et 100 nm, et tout particulièrement entre 12 et 50 nm,

15 sont donc particulièrement intéressantes pour obtenir des vernis anti-rayures sur les plastiques transparents et incolores, tels que les verres d'optique ou les matériaux plastiques transparents utilisables dans le bâtiment et sur d'autres substrats (matières plastiques non transparentes, verre, bois, métal).

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans ces

20 exemples, les dosages d'eau ont été effectués par la méthode de Karl Fischer et les taux de silice ont été déterminés par calcination à 800°C d'un échantillon de poids connu.

EXEMPLE 1

25 On mélange sous agitation dans un réacteur à la température ambiante :

- 122,4 g d'un sol de silice acide contenant pondéralement 40 % de silice, soit 49 g de silice d'un diamètre moyen de 50 nm et 60 % d'eau, soit 73,4 g d'eau et présentant un pH de 2.
- 30 - 396,4 g d'isopropanol
- 26 g de vinyl triméthoxy silane soit 0,53 g de vinyl triméthoxy silane par gramme de silice sèche initiale.

- 125 g de triméthylolpropane éthoxylé triacrylate de masse moléculaire 428.

On met le réacteur sous une pression réduite de 50 à 110 mm de Hg et on chauffe ensuite doucement dans un bain-marie de façon à ce que la température du bain n'excède pas 45°C et celui du milieu réactionnel 35°C

5 pendant 4 heures.

On distille le mélange eau-isopropanol de façon à ce que la quantité d'eau résiduelle soit inférieure à 1%.

Après filtration, on obtient une solution légèrement jaune, limpide, transparente et stable dans le temps contenant pondéralement 30% de silice et
10 0,3 % d'eau et présentant une viscosité Brookfield de 304 mPa.s déterminée à 20°C (vitesse 100 tr/mn ; mobile n°2).

On constate que dans des conditions de stockage appropriées, c'est-à-dire à l'abri de la chaleur et de la lumière, au bout de 6 mois après la préparation du produit, on a toujours une solution claire, limpide, homogène,
15 transparente, légèrement jaune et stable dans le temps on ne constate donc pas de phénomène de turbidité. De même, les revêtements obtenus avec cette composition ne présentent aucun voile.

EXEMPLE 2

20 On mélange sous agitation dans un réacteur à la température ambiante:

- 192 g d'un sol de silice acide contenant pondéralement 30% de silice soit 57,6 g de silice, d'un diamètre moyen de 50 nm, et 70 % d'eau, soit 134,4 g d'eau et présentant un pH de 2
- 25 - 971 g d'isopropanol
- 6 g de vinyltriméthoxysilane soit 0,1 g de vinyl triméthoxysilane par gramme de silice sèche initiale
- 136,4 g de triméthylolpropane éthoxylé triacrylate

Dans des conditions analogues à celles décrites dans l'exemple 1,
30 après 6 heures de réaction à 35°C, on distille le mélange eau-isopropanol de façon à ce que la quantité d'eau résiduelle soit inférieure à 1%.

On obtient une solution claire, limpide, transparente, légèrement

jaune et stable dans le temps contenant pondéralement 29% de silice et 0,4% d'eau, et présentant une viscosité Brookfield de 180 mPa.s déterminée à 20°C (vitesse 100tr/mn ; mobile n°2).

- On constate que dans des conditions de stockage appropriées, c'est-à-dire à l'abri de la chaleur et de la lumière, au bout de 6 mois après la
- 5 préparation du produit, on a toujours une solution claire, limpide, homogène, transparente, légèrement jaune et stable dans le temps. On ne constate donc pas de phénomène de turbidité. De même, les revêtements obtenus avec cette composition ne présentent aucun voile.

10

EXEMPLE 3

On mélange sous agitation dans un réacteur à la température ambiante :

- 219 g d'un sol de silice acide contenant pondéralement 40% de silice, soit
- 15 87,6 g de silice d'un diamètre moyen de 12 nm et 60% d'eau soit 131,4 g d'eau et présentant un pH de 2.
- 945 g d'isopropanol
- 6 g de vinyltriméthoxysilane soit 0,07 g de vinyltriméthoxy silane par gramme de silice sèche initiale
- 20 - 206,4 g de pentaerythritol éthoxylé triacrylate.

Dans des conditions analogues à celles décrites dans l'exemple 1, on distille le mélange eau-isopropanol de façon à ce que la quantité d'eau résiduelle soit inférieure à 1%.

- On obtient une solution légèrement jaune, limpide, transparente et
- 25 stable dans le temps contenant pondéralement 29% de silice et 0,6 % d'eau et présentant une viscosité Brookfield de 980 mPa.s déterminée à 20°C (vitesse 100 tr/mn ; mobile n°2).

- On constate que dans des conditions de stockage appropriées, c'est-à-dire à l'abri de la chaleur et de la lumière, au bout de 6 mois après la
- 30 préparation du produit, on a toujours une solution claire, limpide, homogène, transparente, légèrement jaune et stable dans le temps. On ne constate donc pas de phénomène de turbidité. De même, les revêtements obtenus avec cette

composition ne présentent aucun voile.

EXEMPLE 4

On mélange sous agitation dans un réacteur à la température

5 ambiante :

- 200 g d'un sol de silice acide contenant pondéralement 30% de silice, soit 60 g de silice d'un diamètre moyen de 12 nm et 70 % d'eau, soit 140 g d'eau et présentant un pH de 2.
- 1040 g d'isopropanol
- 10 - 16 g de vinyltriméthoxysilane, soit 0,27 g de vinyltriméthoxysilane par gramme de silice sèche initiale.
- 124 g de pentaérythritol éthoxylé triacrylate.

Dans des conditions analogues à celles décrites dans l'exemple 1, après 8 heures de réaction on distille le mélange eau-isopropanol de façon à ce
15 que la quantité d'eau résiduelle soit inférieure à 1%.

On obtient une solution légèrement jaune, limpide, transparente et stable dans le temps, contenant pondéralement 32% de silice et 0,6 % d'eau et présentant une viscosité Brookfield de 1470 mPa.s (vitesse 100 tr/mn ; mobile n°4).

20 On constate que dans des conditions de stockage appropriées, c'est-à-dire à l'abri de la chaleur et de la lumière, au bout de 6 mois après la préparation du produit, on a toujours une solution claire, limpide, homogène, transparente, légèrement jaune et stable dans le temps. On ne constate donc pas de phénomène de turbidité. De même, les revêtements obtenus avec cette
25 composition ne présentent aucun voile.

EXEMPLE 5 :

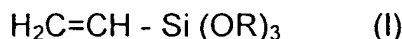
Exemple d'utilisation de formulations selon l'invention pour la réalisation de revêtements résistant à l'abrasion et aux rayures.

- 30 a) On prépare tout d'abord par mélange à température ambiante (20° C) la formulation suivante :
- 50 parties en poids d'organosol de silice de l'exemple 1

- 50 parties en poids de l'oligomère uréthane-acrylate Ebecryl 5129 (UCB Radcure)
 - 5 parties en poids de photo amorceur IRGACURE 184 (Ciba Spécialités Chimiques).
- 5 b) On dépose le mélange ainsi obtenu sur un support de polycarbonate à raison d'environ 50 g/m². Le support de polycarbonate ainsi revêtu est placé sur un convoyeur qui se déplace à une vitesse de 25 mètres/minute sous un tunnel équipé d'un tube à vapeur de mercure moyenne pression de 120 W/cm (FUSION-SYSTEM) qui émet du rayonnement ultraviolet, lequel assure le
- 10 durcissement du revêtement.
- c) La résistance à l'abrasion du revêtement ainsi durci a été évaluée par le test d'abrasion Taber avec 2 meules abrasives CS 10 et un poids appliqué sur chacune d'elles de 500 g, suivi d'une mesure de transmission optique. Le
- 15 pourcentage de transmission est de 100 % avec l'utilisation de la formulation indiquée alors qu'il n'est que de 70 % avec une formulation ne contenant pas d'organosol de silice selon l'exemple 1. On constate donc une très nette amélioration de la résistance à l'abrasion du revêtement contenant la formulation de l'exemple 1.
- d) La résistance aux rayures a été mesurée par le test de dureté au crayon. Elle
- 20 est de 7 H quand on utilise la formulation indiquée, alors qu'elle n'est que de 4 H quand la formulation ne contient pas d'organosol de silice selon l'exemple 1. On constate donc une très nette amélioration de la résistance aux rayures du revêtement contenant la formulation de l'exemple 1.

REVENDICATIONS

1. Compositions silico-acryliques fluides et stables dans le temps, polymérisables thermiquement et par rayonnement, par mécanisme radicalaire, à très faible teneur en eau (inférieure à 1%) et en solvants volatils, contenant de la silice, un silane, et un monomère acrylique multifonctionnel, caractérisées par le fait que la silice est sous la forme de particules individualisées, d'un diamètre moyen compris entre 9 et 100 nm, non liées entre elles par des liaisons siloxanes, que le silane est un vinylsilane de formule (I)



dans laquelle R représente un radical méthyle ou éthyle, et que le monomère (méth)acrylique multifonctionnel est un (méth)acrylate alkoxylé.

2. Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 5 à 60 % en poids de silice.

3. Compositions selon la revendication 2, caractérisées en ce qu'elles contiennent de 30 à 50 % en poids de silice.

4. Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent de la silice sous forme de particules individualisées, non liées entre elles par des liaisons siloxanes ayant un diamètre moyen compris entre 12 et 50 nm.

5. Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées par le fait que la quantité de vinylsilane de formule (I) est comprise entre 0,01 g et 1 g par gramme de silice sèche initiale.

6. Compositions selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisées par le fait que la quantité de vinylsilane de formule I est comprise entre 0,05 g et 0,7 g par gramme de silice sèche initiale.

7. Compositions selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisées par le fait que le monomère (méth)acrylique multifonctionnel de type (méth)acrylate alkoxylé est du type di(méth)acrylate éthoxylé ou propoxylé.

8. Compositions selon l'une des revendications 1 à 6,

caractérisées par le fait que le monomère (méth)acrylique multifonctionnel de type (méth)acrylate alkoxyté est du type tri(méth)acrylate éthoxyté ou propoxyté.

9. Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce que le monomère triacrylate éthoxyté est le triméthylolpropane éthoxyté triacrylate.

10. Compositions selon la revendication 8, caractérisées en ce que le monomère triacrylate éthoxyté est le pentaérythritol éthoxyté triacrylate.

11. Compositions selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisées par le fait que le monomère (méth)acrylique multifonctionnel de type (méth)acrylate alkoxyté est du type tétra (méth)acrylate éthoxyté ou propoxyté.

12. Procédé de préparation d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que l'on mélange, à la température ambiante, sous agitation, un sol aqueux de silice contenant la quantité et le grade de silice désirés, la quantité de vinylsilane de formule (I) choisie, la quantité de monomère (méth)acrylique multifonctionnel de type (méth)acrylate alkoxyté désirée, et de l'alcool isopropylique, puis que l'on soumet ce mélange à une distillation sous pression réduite et sous agitation, à une température inférieure à 50°C jusqu'à l'élimination de l'eau et des solvants volatils.

13. Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que le sol aqueux de silice de départ est un sol acide.

14. Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le sol de silice de départ a un pH compris entre 1 et 3.

15. Utilisation d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 11 pour l'élaboration de revêtements protecteurs contre l'abrasion, transparents et incolores, obtenus par polymérisation radicalaire par rayonnement (UV, faisceaux d'électrons) ou thermiquement.

16. Utilisation d'une composition telle que définie à l'une des revendications 1 à 11 pour l'élaboration de vernis anti-rayures, transparents et incolores, obtenus par polymérisation radicalaire par rayonnement (UV, faisceaux d'électrons) ou thermiquement.